



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 197 48 109 A 1

⑳ Aktenzeichen: 197 48 109.4  
㉔ Anmeldetag: 31. 10. 97  
㉕ Offenlegungstag: 6. 5. 99

㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 07 C 323/09  
C 07 C 323/08  
C 07 C 323/18  
C 07 C 323/17  
C 07 C 323/56  
C 07 C 321/24  
C 07 C 321/22  
C 07 C 319/00  
C 07 D 319/06  
C 09 K 19/06  
G 02 F 1/13  
G 09 F 9/35

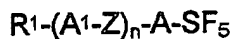
// C07D 241/10, 213/02,339/08,C09K 19/08,19/34

㉙ Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉚ Erfinder:  
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Tarumi,  
Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE;  
Krause, Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉛ Schwefelpentafluorid-Derivate und flüssigkristallines Medium  
㉜ Die Erfindung betrifft Schwefelpentafluorid-Derivate  
der Formel I



I

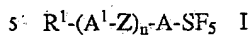
worin R<sup>1</sup>, A, A<sup>1</sup>, Z und n die angegebene Bedeutung auf-  
weisen.

DE 197 48 109 A 1

DE 197 48 109 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Schwefelpentafluorid-Derivate der Formel I



worin

- 10  $R^1$  H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder  $CF_3$  oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2-12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-,

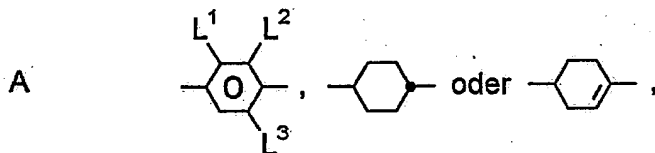


- 15 -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O-ersetzt sein können,

$A^1$

- a) trans-Cyclohexan-1,4-diylrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -S-ersetzt sein können,  
 b) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,  
 20 c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,  
 d) Cyclohexen-1,4-diyl  
 wobei die Reste a), b), und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

25

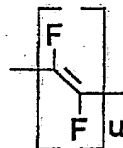


30

$L^1, L^2, L^3$  H oder F,

Z jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, eine Einfachbindung,

35



40

oder  $(CF_2)_v$ ,

u 1, 2 oder 3

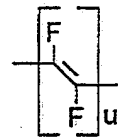
45 v 2, 3 oder 4 und

n 1, 2 oder 3

bedeutet,

mit der Maßgabe, daß Verbindungen der Formel I, worin mindestens zwei der drei Gruppen  $L^1, L^2$  und  $L^3$  H bedeuten und gleichzeitig keine der Gruppen Z die Bedeutung

50



55

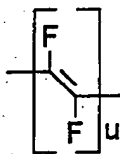
oder  $(CF_2)_v$  annimmt, ausgeschlossen sind.

- Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

- Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB, Electrically controlled birefringence oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.  
 65 Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

Phenylschwefelpentafluorid-Derivate sind z. B. bekannt aus DE 37 21 268, jedoch werden darin keine Verbindungen

beschrieben, die deren terminale Phenylgruppe zweifach fluoriert ist.  
Verbindungen, die eine der Gruppen



oder  $(CF_2)_v$  als Brückenglied enthalten, werden darin nicht genannt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich vor allem durch eine hohe thermische Stabilität aus, die für eine hohe "holding ratio" vorteilhaft ist und zeigen bei vergleichsweise geringer Rotationsviskosität günstige Werte der Klärpunkte. Die Verbindungen der Formel I weisen eine vergleichsweise starke positive dielektrische Anisotropie bei gleichzeitig geringer optischer Anisotropie auf.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

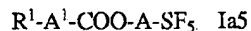
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

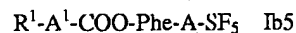
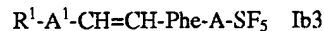
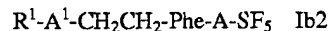
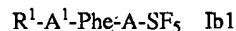
Vor- und nachstehend haben  $R^1$ , A,  $A^1$ , Z,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ , n, u und v die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Diti einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

Formel I umfaßt die bevorzugten Verbindungen Ia1 bis Ia7, die zwei sechsgliedrige Ringe enthalten:



Weiterhin die bevorzugten Verbindungen Ib1 bis Ib48, die drei sechsgliedrige Ringe enthalten:



- $R^1-A^1-C\equiv C-Phe-A-SF_5$  Ib6  
 $R^1-A^1-Pyr-A-SF_5$  Ib7  
 5  $R^1-A^1-CH_2CH_2-Pyr-A-SF_5$  Ib8  
 $R^1-A^1-CH=CH-Pyr-A-SF_5$  Ib9  
 10  $R^1-A^1-CF=CF-Pyr-A-SF_5$  Ib10  
 $R^1-A^1-COO-Pyd-A-SF_5$  Ib11  
 $R^1-A^1-C\equiv C-Pyd-A-SF_5$  Ib12  
 15  $R^1-A^1-Cyc-A-SF_5$  Ib13  
 $R^1-A^1-CH_2CH_2-Cyc-A-SF_5$  Ib14  
 20  $R^1-A^1-CH=CH-Cyc-A-SF_5$  Ib15  
 $R^1-A^1-CF=CF-Cyc-A-SF_5$  Ib16  
 $R^1-A^1-COO-Cyc-A-SF_5$  Ib17  
 25  $R^1-A^1-OOC-Cyc-A-SF_5$  Ib18  
 $R^1-A^1-C\equiv C-Cyc-A-SF_5$  Ib19  
 30  $R^1-A^1-Dio-A-SF_5$  Ib20  
 $R^1-A^1-CH_2CH_2-Dio-A-SF_5$  Ib21  
 $R^1-A^1-CH=CH-Dio-A-SF_5$  Ib22  
 35  $R^1-A^1-CF=CF-Dio-A-SF_5$  Ib23  
 $R^1-A^1-COO-Dio-A-SF_5$  Ib24  
 40  $R^1-A^1-OOC-Dio-A-SF_5$  Ib25  
 $R^1-A^1-C\equiv C-Dio-A-SF_5$  Ib26  
 $R^1-A^1-Phe-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ib27  
 45  $R^1-A^1-Pyr-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ib28  
 $R^1-A^1-Cyc-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ib29  
 50  $R^1-A^1-Dio-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ib30  
 $R^1-A^1-Phe-CH=CH-A-SF_5$  Ib31  
 $R^1-A^1-Pyr-CH=CH-A-SF_5$  Ib32  
 55  $R^1-A^1-Cyc-CH=CH-A-SF_5$  Ib33  
 $R^1-A^1-Dio-CH=CH-A-SF_5$  Ib34  
 $R^1-A^1-Phe-CF=CF-A-SF_5$  Ib35  
 60  $R^1-A^1-Pyd-CF=CF-A-SF_5$  Ib36  
 $R^1-A^1-Cyc-CF=CF-A-SF_5$  Ib37  
 65  $R^1-A^1-Dio-CF=CF-A-SF_5$  Ib38  
 $R^1-A^1-Cyc-COO-A-SF_5$  Ib39

$R^1-A^1-Dio-COO-A-SF_5$	Ib40	
$R^1-A^1-Phe-OOC-A-SF_5$	Ib41	
$R^1-A^1-Pyr-OOC-A-SF_5$	Ib42	5
$R^1-A^1-Cyc-OOC-A-SF_5$	Ib43	
$R^1-A^1-Dio-OOC-A-SF_5$	Ib44	10
$R^1-A^1-Phe-C \equiv C-A-SF_5$	Ib45	
$R^1-A^1-Pyd-C \equiv C-A-SF_5$	Ib46	
$R^1-A^1-Cyc-C \equiv C-A-SF_5$	Ib47	15
$R^1-A^1-Dio-C \equiv C-A-SF_5$	Ib48.	

Ferner umfaßt Formel I die folgenden bevorzugten Verbindungen Ic1 bis Ic90 mit vier sechsgliedrigen Ringen:

$R^1-A^1-Phe-Phe-Z-A-SF_5$	Ic1	20
$R^1-A^1-CH_2CH_2-Phe-Phe-Z-A-SF_5$	Ic2	
$R^1-A^1-COO-Phe-Phe-Z-A-SF_5$	Ic3	25
$R^1-A^1-Cyc-Phe-Z-A-SF_5$	Ic4	
$R^1-A^1-CH_2CH_2-Cyc-Phe-Z-A-SF_5$	Ic5	30
$R^1-A^1-OOC-Cyc-Phe-Z-A-SF_5$	Ic6	
$R^1-A^1-Dio-Phe-Z-A-SF_5$	Ic7	
$R^1-A^1-CH_2CH_2-Dio-Pyd-Z-A-SF_5$	Ic8	35
$R^1-A^1-OOC-Dio-Phe-Z-A-SF_5$	Ic9	
$R^1-A^1-Dio-CH=CH-Phe-Z-A-SF_5$	Ic10	40
$R^1-A^1-Phe-CF=CF-Phe-Z-A-SF_5$	Ic11	
$R^1-A^1-Cyc-COO-Phe-Z-A-SF_5$	Ic12	
$R^1-A^1-Dio-COO-Pyr-Z-A-SF_5$	Ic13	45
$R^1-A^1-Phe-C \equiv C-Phe-Z-A-SF_5$	Ic14	
$R^1-A^1-Cyc-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic15	50
$R^1-A^1-CH_2CH_2-Cyc-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic16	
$R^1-A^1-COO-Cyc-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic17	
$R^1-A^1-OOC-Cyc-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic18	55
$R^1-A^1-Dio-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic19	
$R^1-A^1-CH_2CH_2-Dio-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic20	60
$R^1-A^1-OOC-Dio-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic21	
$R^1-A^1-Cyc-CH_2CH_2-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic22	
$R^1-A^1-Dio-CH_2CH_2-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic23	65
$R^1-A^1-Cyc-CH=CH-Cyc-Z-A-SF_5$	Ic24	

- $R^1-A^1-Dio-CF=CF-Cyc-Z-A-SF_5$  Ic25  
 $R^1-A^1-Cyc-COO-Cyc-Z-A-SF_5$  Ic26  
 5  $R^1-A^1-Dio-COO-Cyc-Z-A-SF_5$  Ic27  
 $R^1-A^1-Cyc-OOC-Cyc-Z-A-SF_5$  Ic28  
 $R^1-A^1-Cyc-C \equiv C-Cyc-Z-A-SF_5$  Ic29  
 10  $R^1-A^1-Cyc-Dio-Z-A-SF_5$  Ic30  
 $R^1-A^1-CH_2CH_2-Cyc-Dio-Z-A-SF_5$  Ic31  
 15  $R^1-A^1-CF=CF-Cyc-Dio-Z-A-SF_5$  Ic32  
 $R^1-A^1-COO-Cyc-Dio-Z-A-SF_5$  Ic33  
 $R^1-A^1-OOC-Cyc-Dio-Z-A-SF_5$  Ic34  
 20  $R^1-A^1-Dio-Dio-Z-A-SF_5$  Ic35  
 $R^1-A^1-CH_2CH_2-Dio-Dio-Z-A-SF_5$  Ic36  
 25  $R^1-A^1-CH=CH-Dio-Dio-Z-A-SF_5$  Ic37  
 $R^1-A^1-CF=CF-Dio-Dio-Z-A-SF_5$  Ic38  
 $R^1-A^1-COO-Dio-Dio-Z-A-SF_5$  Ic39  
 30  $R^1-A^1-Dio-CH_2CH_2-Dio-Z-A-SF_5$  Ic40  
 $R^1-A^1-Cyc-CH=CH-Dio-Z-A-SF_5$  Ic41  
 35  $R^1-A^1-Cyc-CF=CF-Dio-Z-A-SF_5$  Ic42  
 $R^1-A^1-Cyc-COO-Dio-Z-A-SF_5$  Ic43  
 $R^1-A^1-Cyc-OOC-Dio-Z-A-SF_5$  Ic44  
 40  $R^1-A^1-Dio-OOC-Dio-Z-A-SF_5$  Ic45  
 $R^1-A^1-Z-Pyd-Phe-A-SF_5$  Ic46  
 45  $R^1-A^1-Z-Phe-Phe-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ic47  
 $R^1-A^1-Z-Phe-Phe-COO-A-SF_5$  Ic48  
 $R^1-A^1-Z-Cyc-Pyd-A-SF_5$  Ic49  
 50  $R^1-A^1-Z-Cyc-Phe-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ic50  
 $R^1-A^1-Z-Cyc-Phe-OOC-A-SF_5$  Ic51  
 55  $R^1-A^1-Z-Dio-Phe-A-SF_5$  Ic52  
 $R^1-A^1-Z-Dio-Pyr-CH_2CH_2-A-SF_5$  Ic53  
 $R^1-A^1-Z-Dio-Phe-OOC-A-SF_5$  Ic54  
 60  $R^1-A^1-Z-Dio-CH=CH-Phe-A-SF_5$  Ic55  
 $R^1-A^1-Z-Phe-CF=CF-Phe-A-SF_5$  Ic56  
 65  $R^1-A^1-Z-Cyc-COO-Phe-A-SF_5$  Ic57  
 $R^1-A^1-Z-Dio-COO-Phe-A-SF_5$  Ic58

$R^1-A^1-Z-Phe-C \equiv C-Phe-A-SF_5$	Ic59	
$R^1-A^1-Z-Cyc-Cyc-A-SF_5$	Ic60	
$R^1-A^1-Z-Cyc-Cyc-CH_2CH_2-A-SF_5$	Ic61	5
$R^1-A^1-Z-Cyc-Cyc-COO-A-SF_5$	Ic62	
$R^1-A^1-Z-Cyc-Cyc-OOC-A-SF_5$	Ic63	10
$R^1-A^1-Z-Dio-Cyc-A-SF_5$	Ic64	
$R^1-A^1-Z-Dio-Cyc-CH_2CH_2-A-SF_5$	Ic65	
$R^1-A^1-Z-Dio-Cyc-OOC-A-SF_5$	Ic66	15
$R^1-A^1-Z-Cyc-CH_2CH_2-Cyc-A-SF_5$	Ic67	
$R^1-A^1-Z-Dio-CH_2CH_2-Cyc-A-SF_5$	Ic68	20
$R^1-A^1-Z-Cyc-CH=CH-Cyc-A-SF_5$	Ic69	
$R^1-A^1-Z-Dio-CF=CF-Cyc-A-SF_5$	Ic70	
$R^1-A^1-Z-Cyc-COO-Cyc-A-SF_5$	Ic71	25
$R^1-A^1-Z-Dio-COO-Cyc-A-SF_5$	Ic72	
$R^1-A^1-Z-Cyc-OOC-Cyc-A-SF_5$	Ic73	30
$R^1-A^1-Z-Cyc-C \equiv C-Cyc-A-SF_5$	Ic74	
$R^1-A^1-Z-Cyc-Dio-A-SF_5$	Ic75	
$R^1-A^1-Z-Cyc-Dio-CH_2CH_2-A-SF_5$	Ic76	35
$R^1-A^1-Z-Cyc-Dio-CF=CF-A-SF_5$	Ic77	
$R^1-A^1-Z-Cyc-Dio-COO-A-SF_5$	Ic78	40
$R^1-A^1-Z-Cyc-Dio-OOC-A-SF_5$	Ic79	
$R^1-A^1-Z-Dio-Dio-A-SF_5$	Ic80	
$R^1-A^1-Z-Dio-Dio-CH_2CH_2-A-SF_5$	Ic81	45
$R^1-A^1-Z-Dio-Dio-CH=CH-A-SF_5$	Ic82	
$R^1-A^1-Z-Dio-Dio-CF=CF-A-SF_5$	Ic83	50
$R^1-A^1-Z-Dio-Dio-COO-A-SF_5$	Ic84	
$R^1-A^1-Z-Dio-CH_2CH_2-Dio-A-SF_5$	Ic85	
$R^1-A^1-Z-Cyc-CH=CH-Dio-A-SF_5$	Ic86	55
$R^1-A^1-Z-Cyc-CF=CF-Dio-A-SF_5$	Ic87	
$R^1-A^1-Z-Cyc-COO-Dio-A-SF_5$	Ic88	60
$R^1-A^1-Z-Cyc-OOC-Dio-A-SF_5$	Ic89	
$R^1-A^1-Z-Dio-OOC-Dio-A-SF_5$	Ic90	65

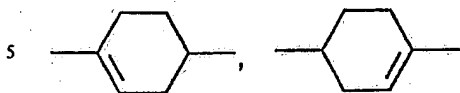
worin  $R^1$ ,  $A^1$ , A und Z die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

$R^1$  bedeutet bevorzugt geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen. Die bevorzugte Bedeutung vor n ist 1 oder 2.

$A^1$  bedeutet bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio, insbesondere Phe, Cyc oder Dio. Bevorzugt enthalten die

Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bco, Pyd, Pyr oder Dit.

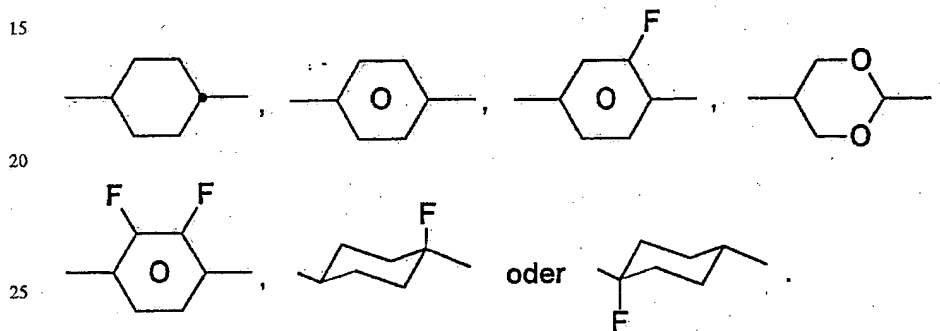
Die Cyclohexen-1,4-diyl-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



Ist der Ring A<sup>1</sup> mehrfach vorhanden, so können die beiden Ringe gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Dasselbe gilt auch für die Brücke Z sowie für alle weiteren Gruppen, die in den Verbindungen der Formel I mehrfach auftreten.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup> ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet.

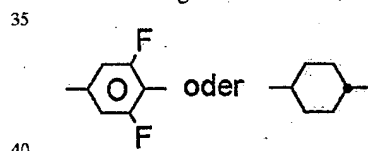
Vorzugsweise bedeutet A<sup>1</sup>



Z bedeutet bevorzugt -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF=CF-, oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-. Ganz besonders bevorzugt weist Z die Bedeutung einer Einfachbindung oder -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- auf.

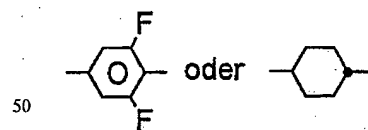
Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß R<sup>1</sup> geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet und Z die Bedeutung -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- oder -CF=CF- aufweist.

Verbindungen der Formel I, deren Gruppe A



bedeutet, stellen eine besondere Ausführungsformen der Erfindung dar.

Insbesondere ferner solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß R<sup>1</sup> geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet und A<sup>1</sup> die Bedeutung

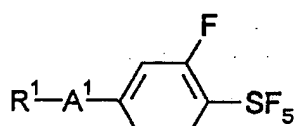


aufweist.

In Verbindungen der Formel I in denen die Gruppe A Cyclohexan-1,4-diyl bedeutet, befinden sich die Substituenten in 1- und 4-Position, d. h. die SF<sub>5</sub>-Gruppe und der mesogene Rest, in trans-Stellung zueinander.

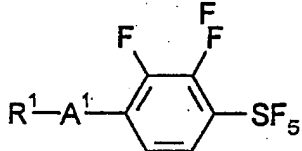
Die folgende Gruppe von Verbindungen der Teilformeln I1 bis I95 stellt weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar:





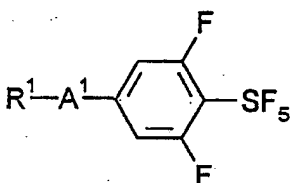
I1

5



I2

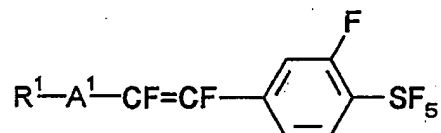
10



I3

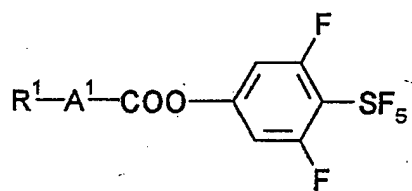
15

20



I4

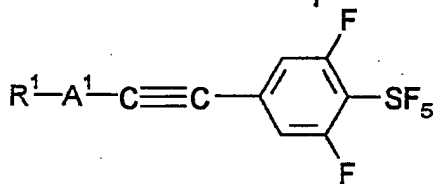
25



I5

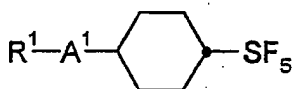
30

35



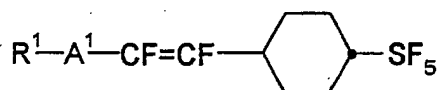
I6

40



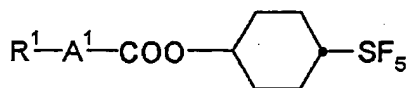
I7

45



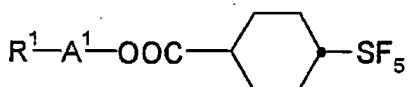
I8

50



I9

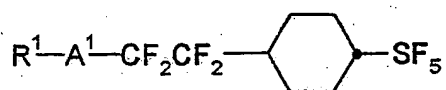
55



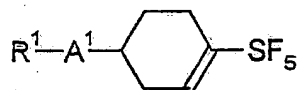
I10

60

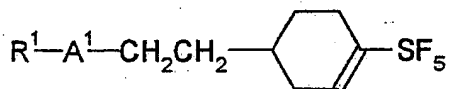
65



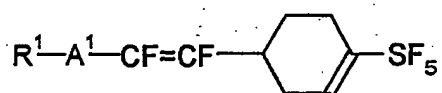
I11



I12

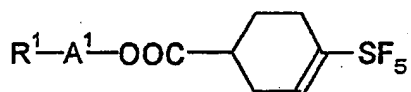


I13



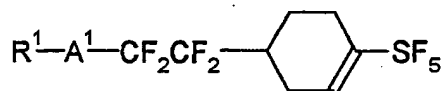
I14

5



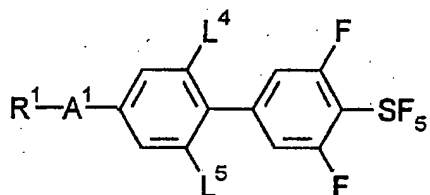
I15

10



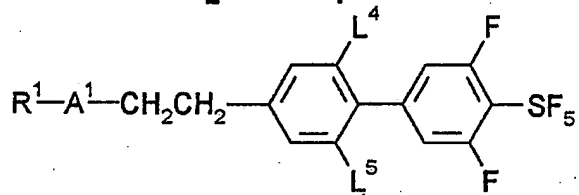
I16

15



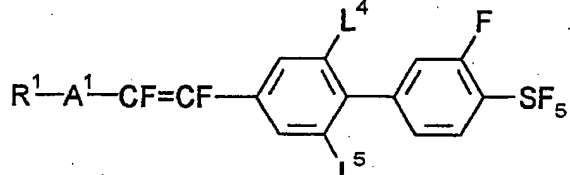
I17

20



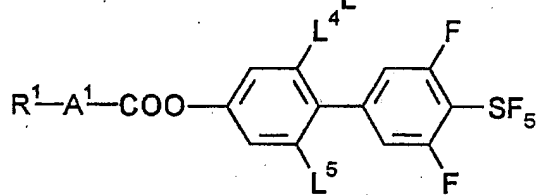
I18

25



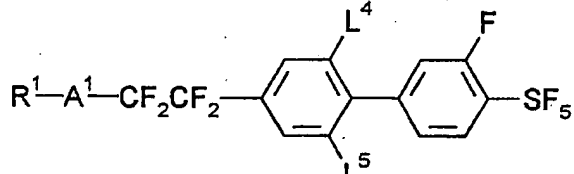
I19

35



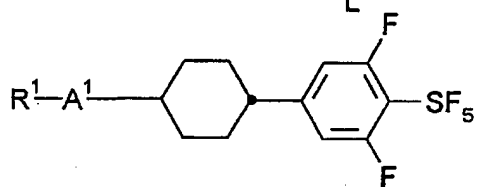
I20

40



I21

50

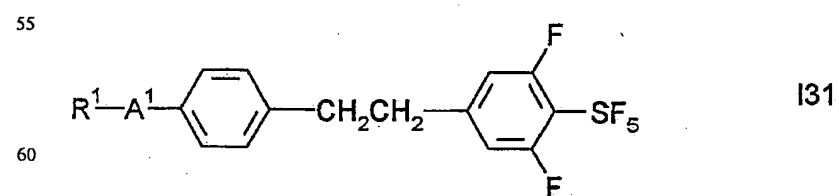
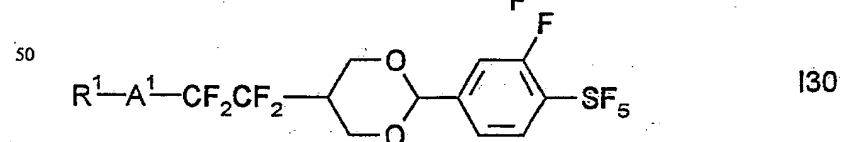
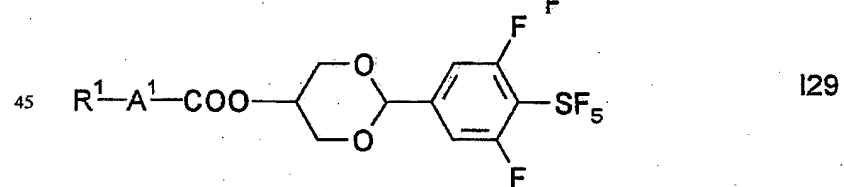
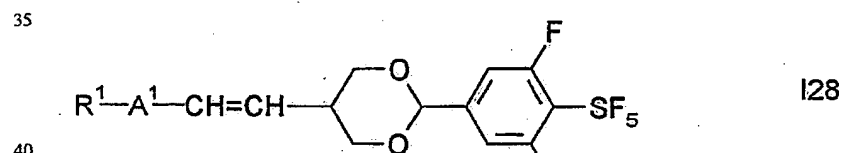
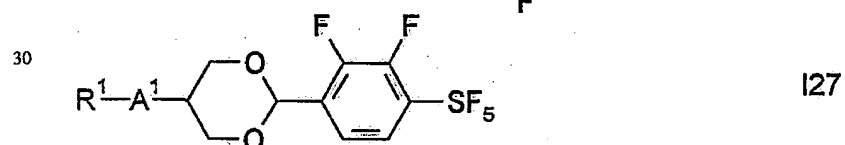
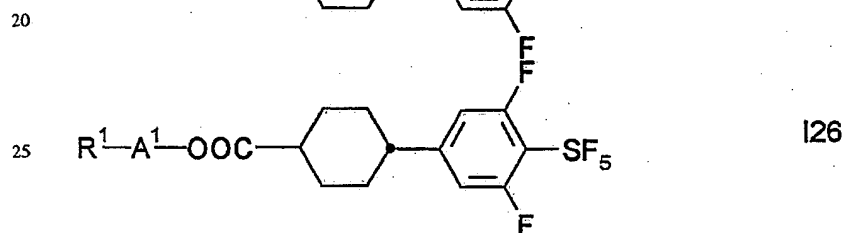
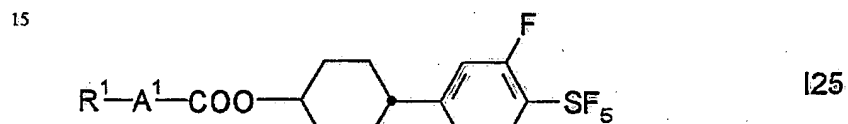
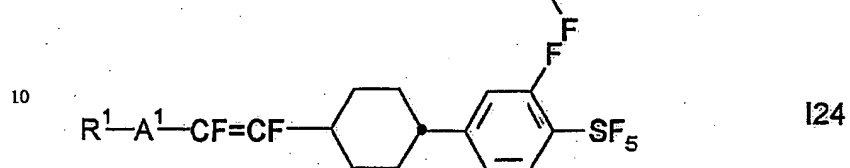
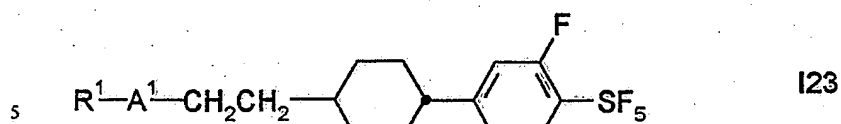


I22

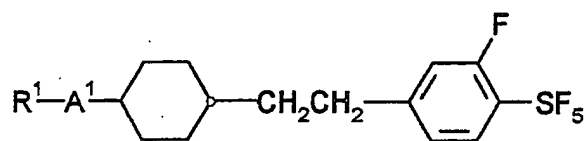
55

60

65

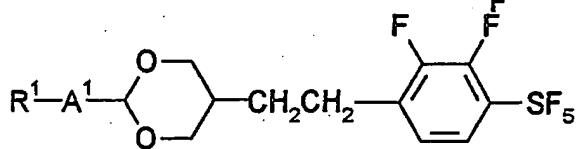


65



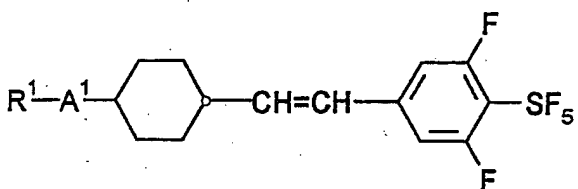
I32

5



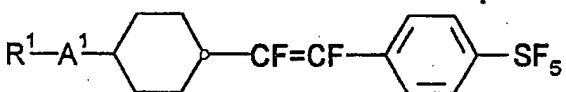
I33

10



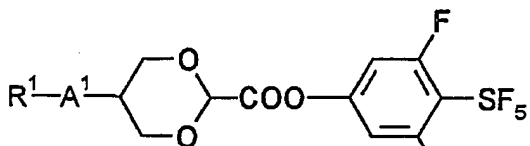
I34

15



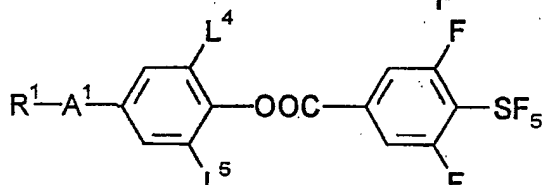
I35

20



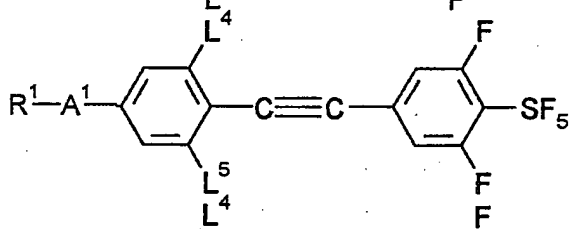
I36

25



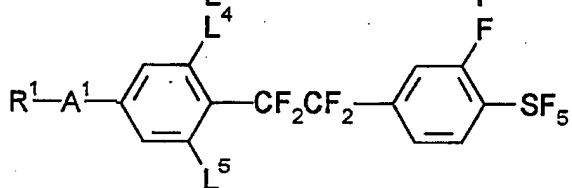
I37

30



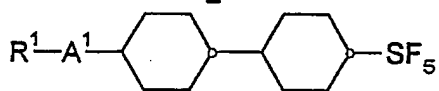
I38

35



I39

40



I40

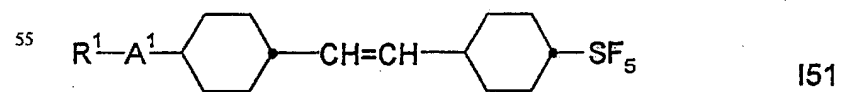
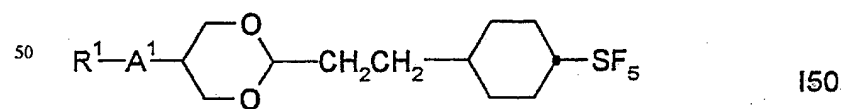
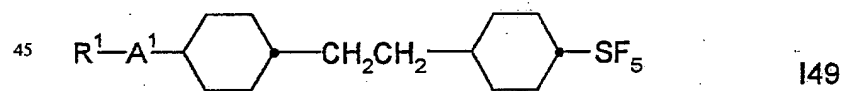
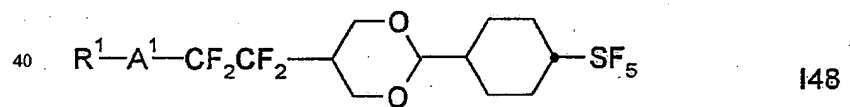
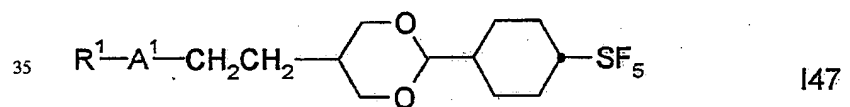
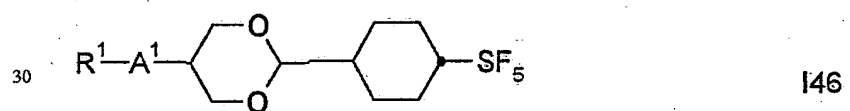
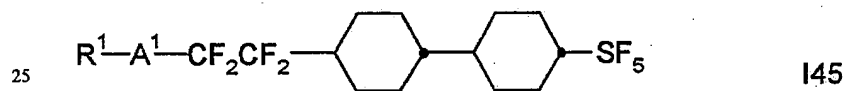
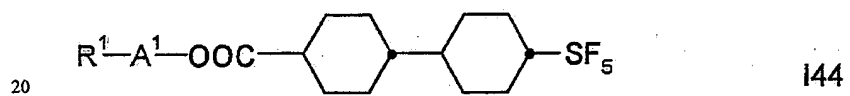
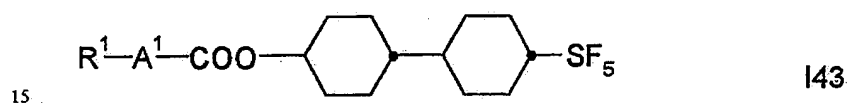
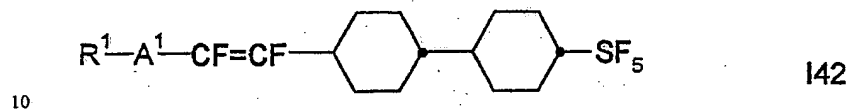
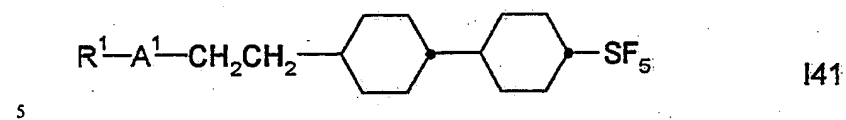
45

50

55

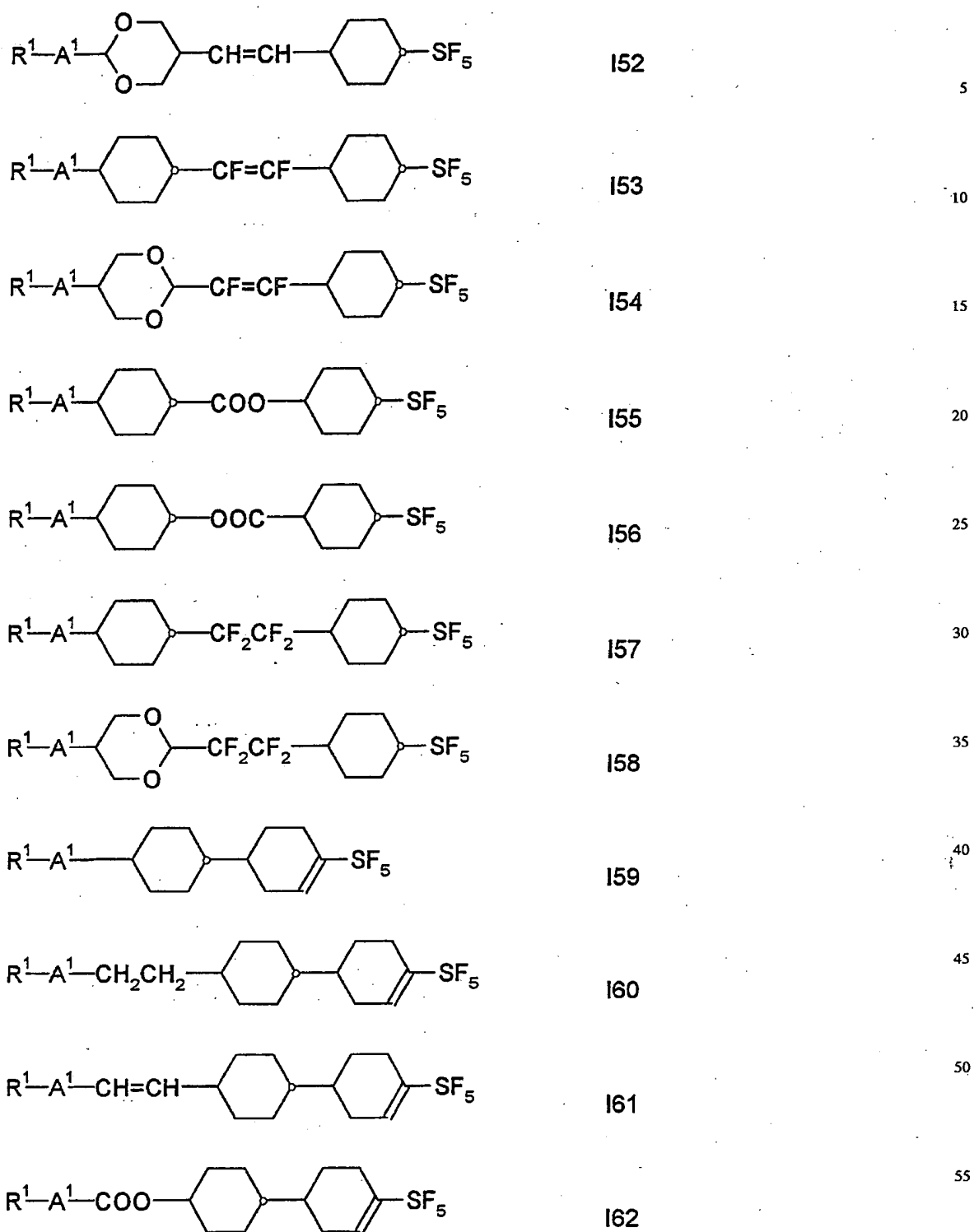
60

65



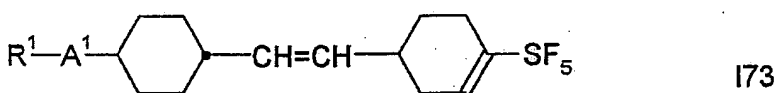
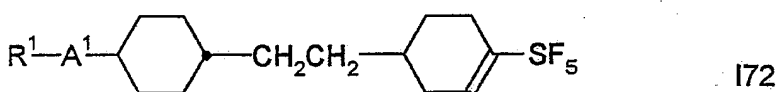
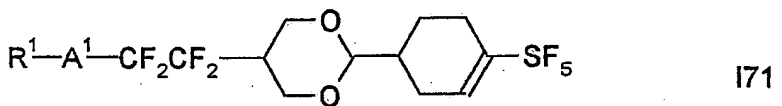
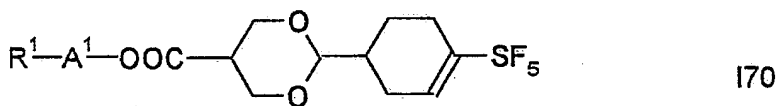
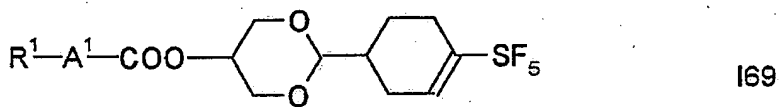
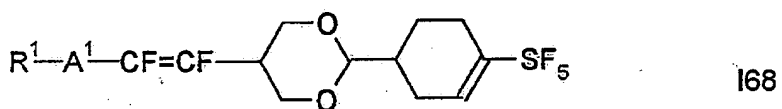
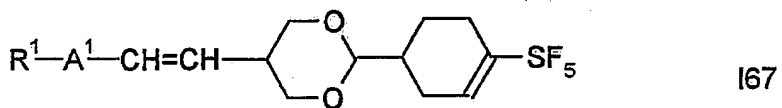
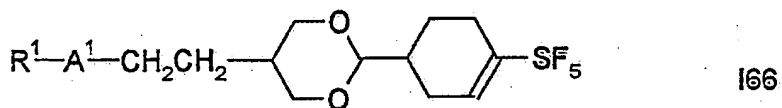
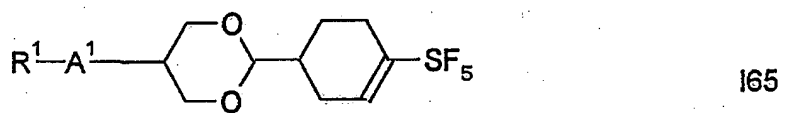
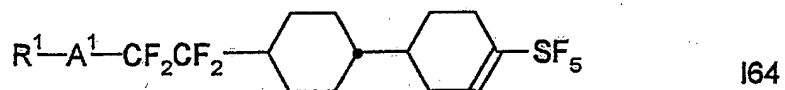
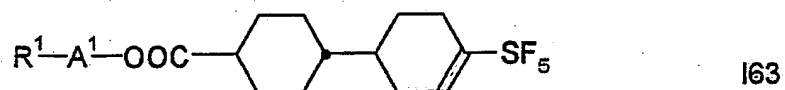
60

65

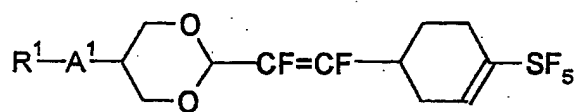


60

65

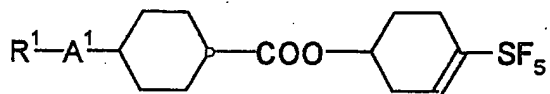






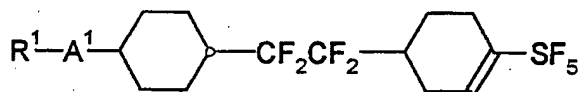
174

5



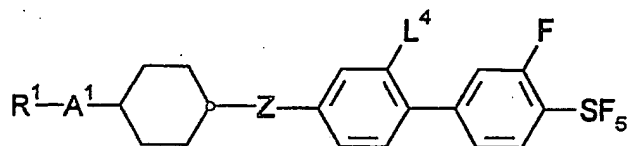
175

10



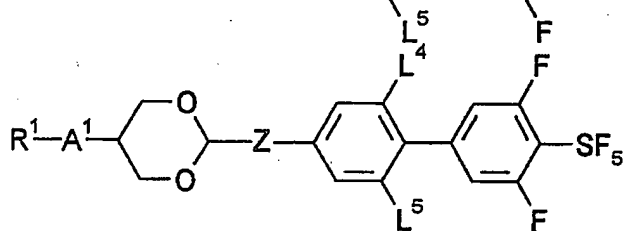
176

15



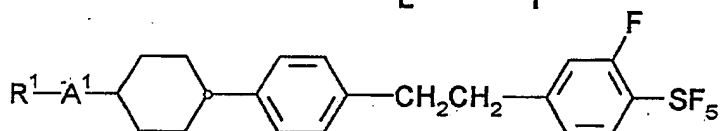
177

20



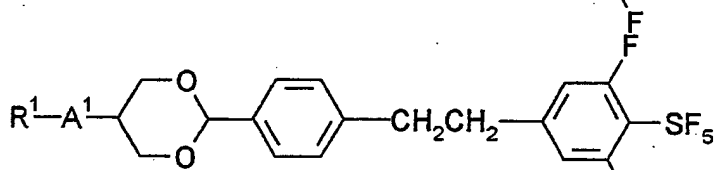
178

25



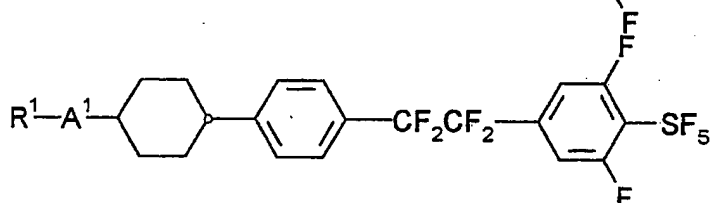
179

35



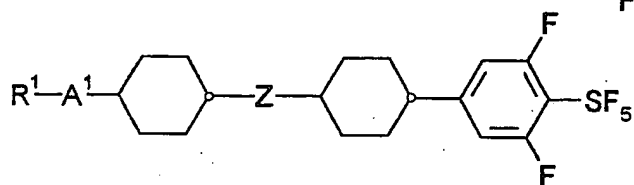
180

40



181

45

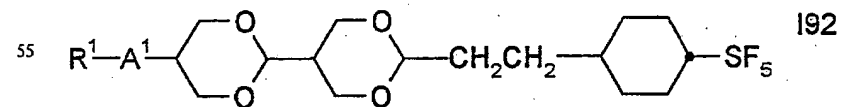
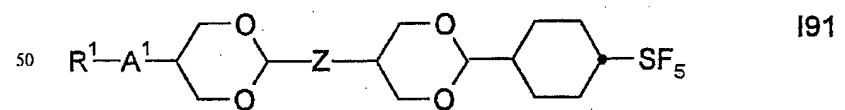
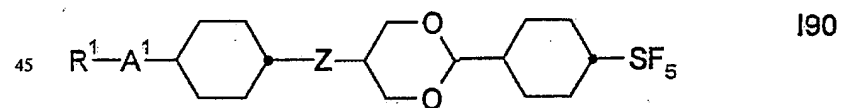
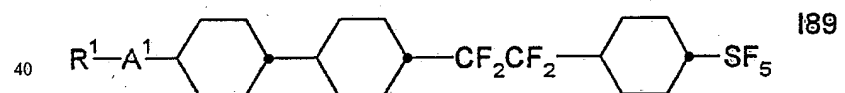
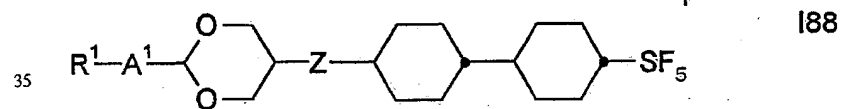
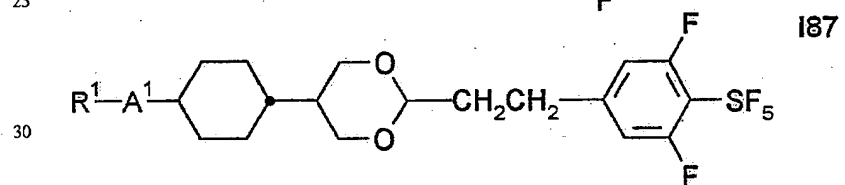
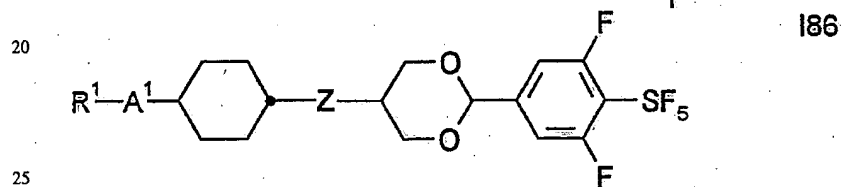
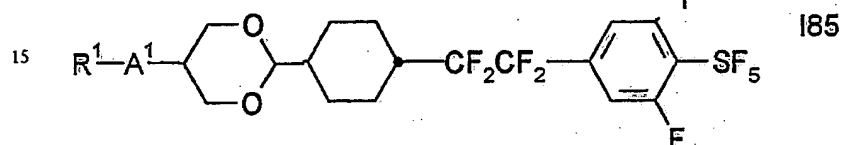
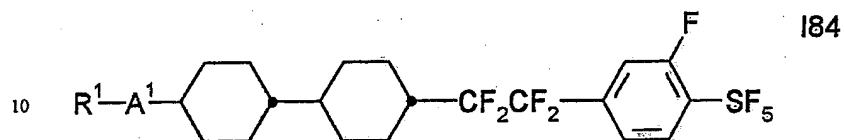
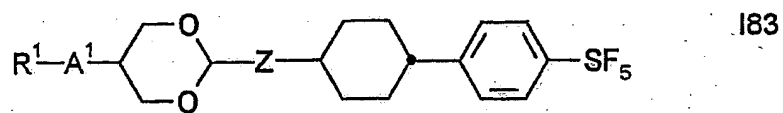


182

55

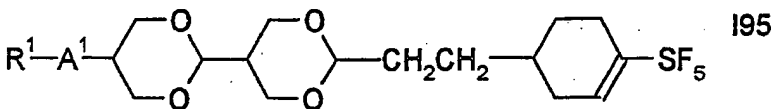
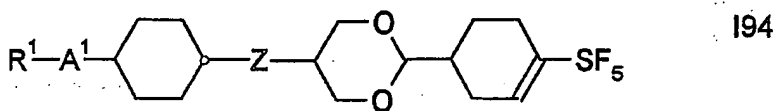
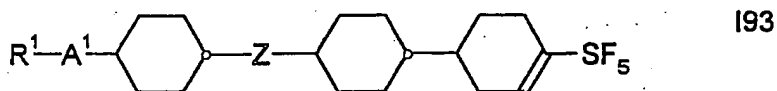
60

65



60

65



worin  $R^1$ ,  $Z$ ,  $A^1$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen und  $L^4$ ,  $L^5$  unabhängig voneinander F oder H bedeuten.

Falls  $R^1$  in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy oder Heptyloxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls  $R^1$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls  $R^1$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{O}-$  und eine durch  $-\text{CO}-$  ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalteten diese eine Acyloxygruppe  $-\text{CO}-\text{O}-$  oder eine Oxycarbonylgruppe  $-\text{O}-\text{CO}-$ . Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls  $R^1$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes  $-\text{CH}=\text{CH}-$  und eine benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}-\text{O}$  oder  $\text{O}-\text{CO}-$  ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxydecanyl, 10-Acryloyloxyundecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxydecanyl.

Falls  $R^1$  einen einfach durch CN oder  $\text{CF}_3$  substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder  $\text{CF}_3$  in  $\omega$ -Position.

Falls  $R^1$  einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierende Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in  $\omega$ -Position.

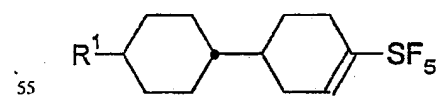
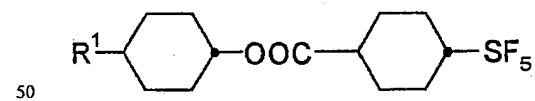
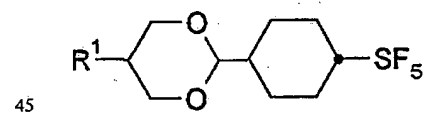
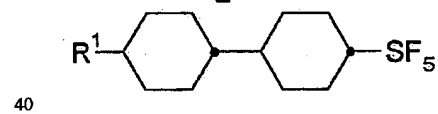
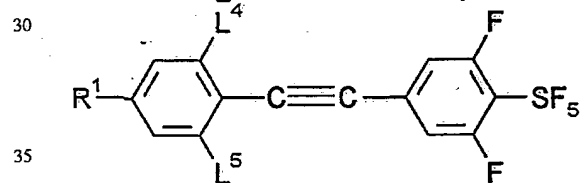
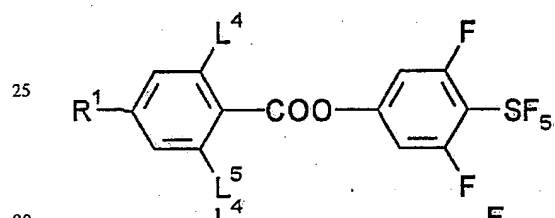
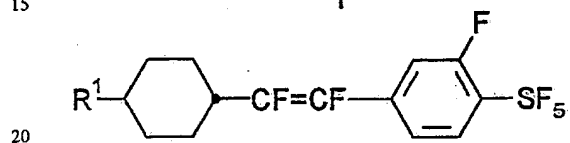
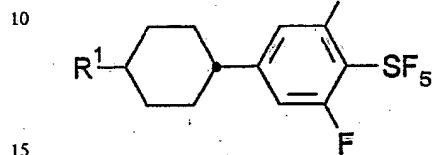
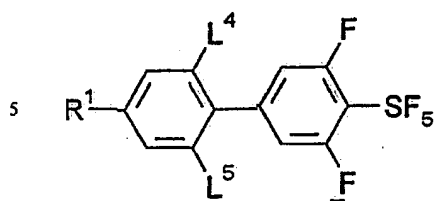
Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe  $R^1$  können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste  $R^1$  sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

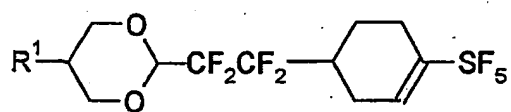
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische. Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln 196 bis 1125:

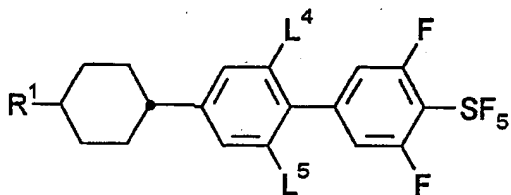


65



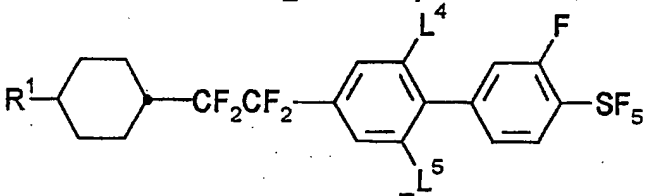
I105

5



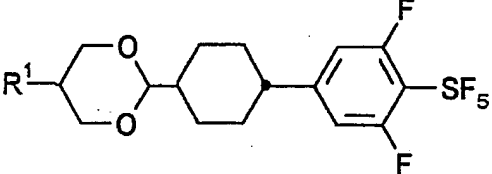
I106

10



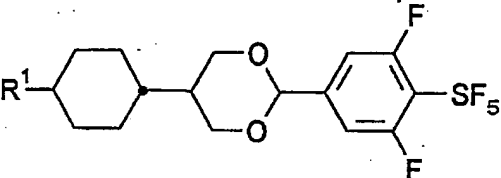
I107

15



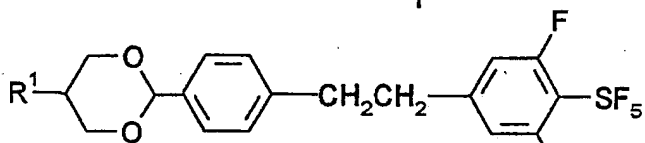
I108

25



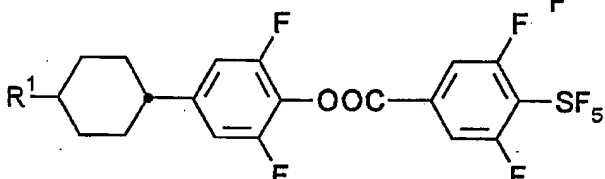
I109

30



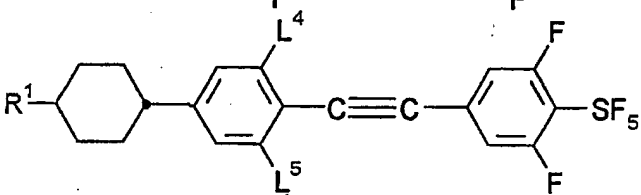
I110

35



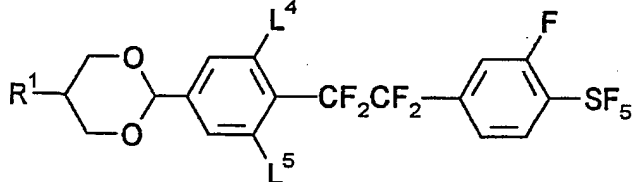
I111

45



I112

50

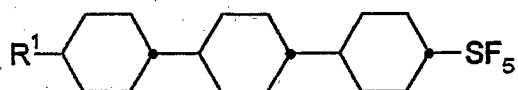


I113

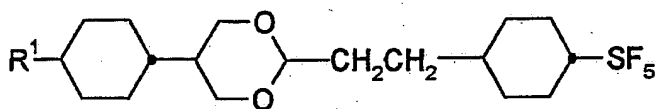
55

60

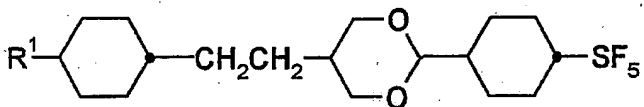
65



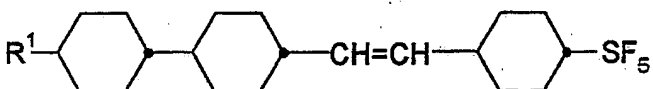
I114



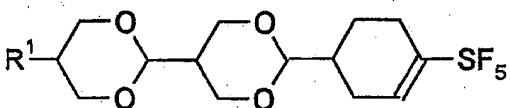
I115



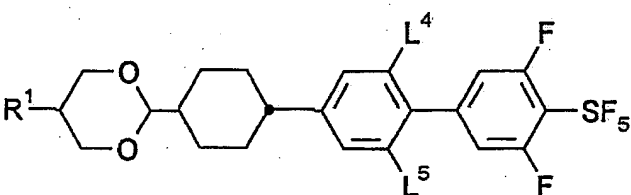
I116



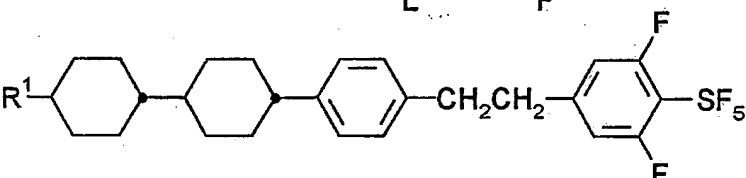
I117



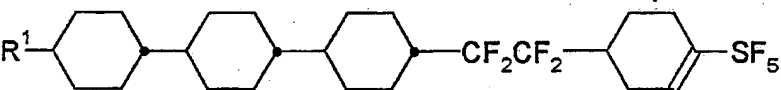
I118



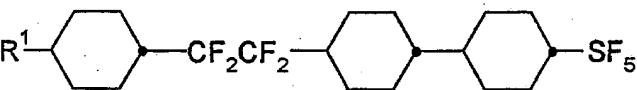
I119



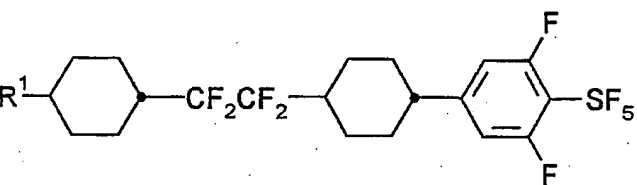
I120



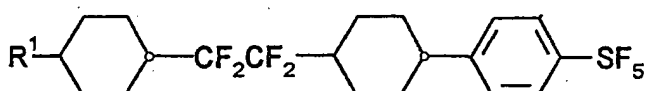
I121



I122

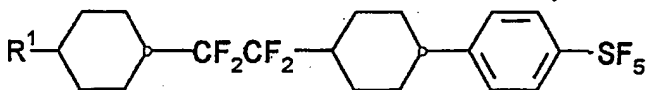


I123



I124

5



I125

10

worin  $R^1$  bevorzugt Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen bedeutet und  $L^4, L^5$  bevorzugt nicht gleichzeitig die Bedeutung H annehmen.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe sind die der Formeln I96, I97, I99, I101, I105 und I106, I112, I114 und I125.

15

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten 4-substituierten Phenylschwefelpentafluoriden können z. B. nach der Literatur (W.A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 84, 3064, 1962) erhalten werden.

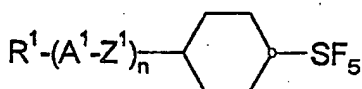
20

Dabei geht man von Di(p-Nitrophenyl)disulfid aus, aus dem man durch Umsetzen mit Silberdifluorid p-Nitrophenylschwefelpentafluorid erhält, das wiederum als Ausgangsverbindung vieler 4-substituierter Phenylschwefelpentafluoride dienen kann.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Id:



Id

30

worin  $R^1$ ,  $A^1$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen und  $Z^1$  jeweils unabhängig voneinander  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , eine Einfachbindung,  $-(\text{CHFCH}_2)_v-$  oder  $(\text{CF}_2)_v$ ,

35

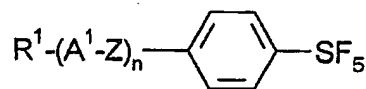
$u$  1, 2 oder 3

$v$  2, 3 oder 4

bedeutet,

durch Hydrierung der Verbindungen der Formel Ie:

40



Ie

worin  $R^1$ ,  $A^1$ ,  $Z$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutung aufweisen.

45

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. durch katalytische Hydrierung erfolgen, bei Temperaturen zwischen etwa  $0^\circ$  und etwa  $200^\circ$  sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können. Isolierte Doppelbindungen oder Dreifachbindungen werden dabei im allgemeinen ebenfalls reduziert. Ein besonderes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß durch die Reduktion fast ausschließlich das jeweilige trans-Cyclohexylschwefelpentafluorid entsteht.

50

Die Synthese der Verbindungen der Formel I worin  $A^1$  axial fluoriertes Cyclohexan bedeutet, kann durch Anwendung von Fluorwasserstoff unter Druck oder durch Amin-Fluorwasserstoff-Addukte bewirkt werden (z. B. A. V. Grosse, C. B. Linn, J. Org. Chem. 3, (1938) 26; G. A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, Synthesis, (1973) 779; G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. K. S. Prakash, Synthesis (1993) 693).

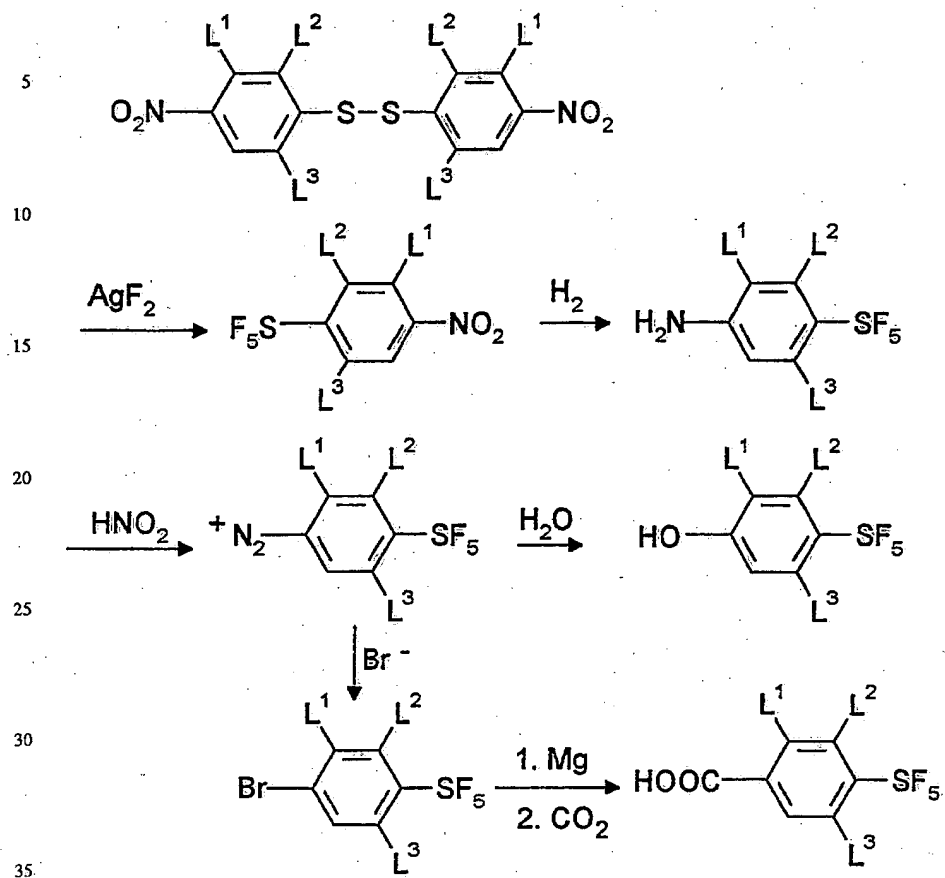
55

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden:

60

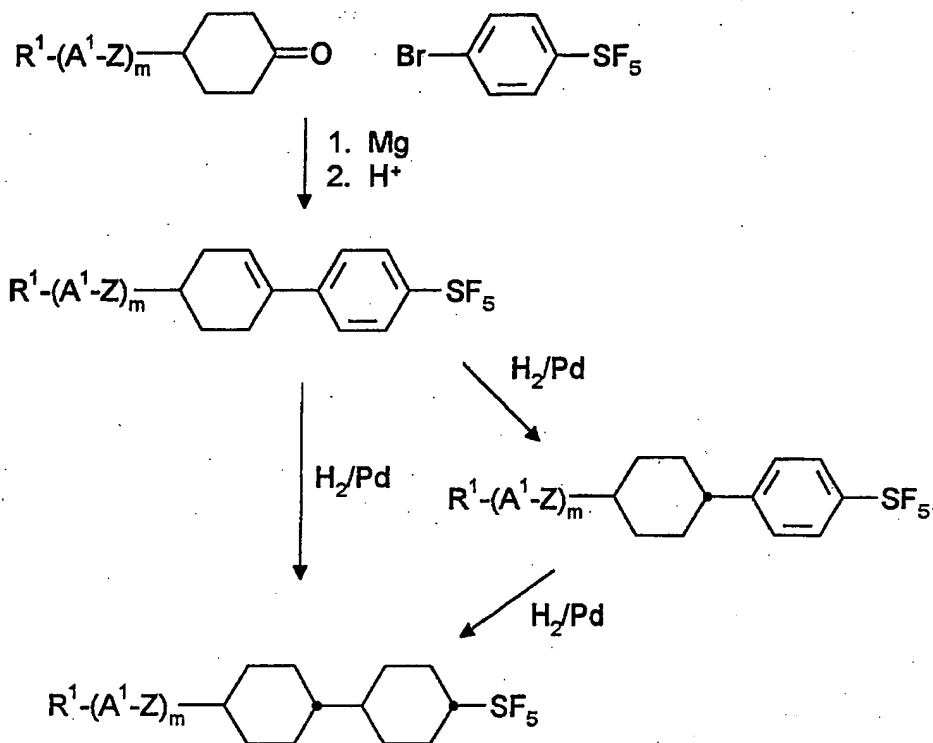
65

Schema 1



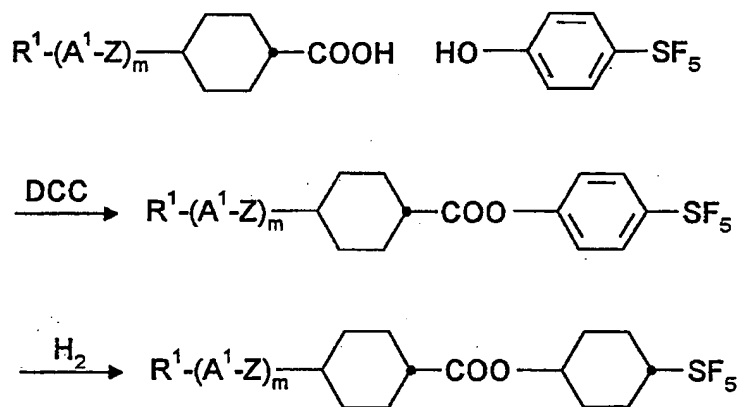


Schema 2



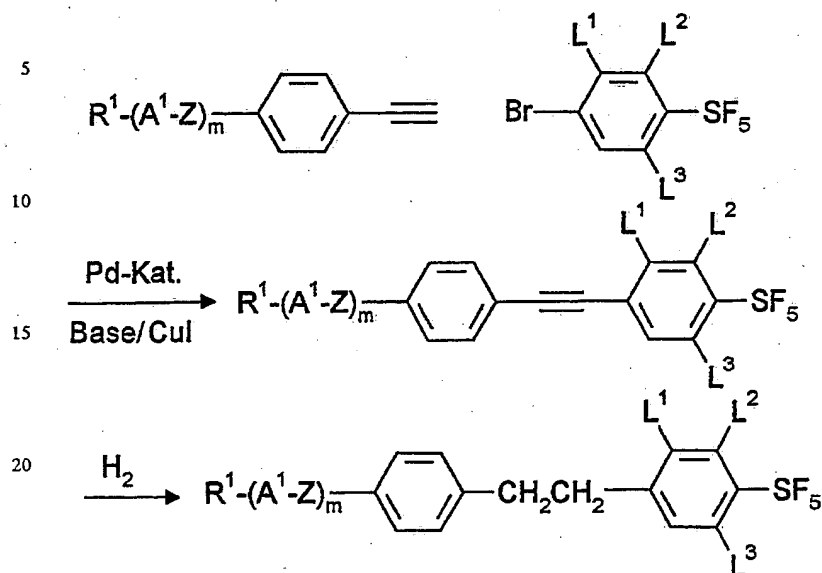
$m = 0, 1 \text{ oder } 2$

Schema 3



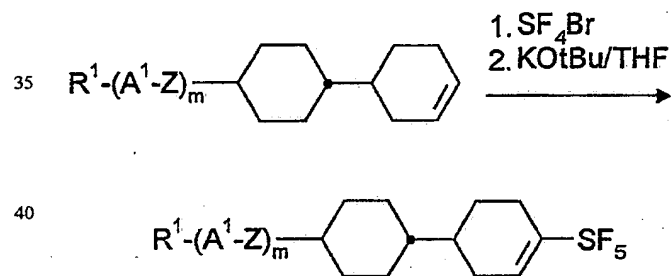
$m = 0, 1 \text{ oder } 2$

Schema 4



$m = 0, 1 \text{ oder } 2$

Schema 5



$m = 0, 1 \text{ oder } 2$

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen  $-50^\circ$  und  $+250^\circ$ , vorzugsweise zwischen  $-20^\circ$  und  $+80^\circ$ . Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kolidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolschwerer Natrium- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säureanhydrid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin  $Z = -CH=CH-$  bedeutet, setzt man ein Arylhalogenid mit einem Olefin um in Gegenwart eines tertiären Amins und eines Palladiumkatalysators (vgl. R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 146). Geeignete Arylhalogenide sind beispielsweise Chloride, Bromide und Iodide, insbesondere Bromide und Iodide. Die für das Gelingen der Kupplungsreaktion erforderlichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, eignen sich auch als Lösungsmittel. Als Palladiumkatalysatoren sind beispielsweise dessen Salze, insbesondere (Pd(II)-acetat, mit organischen Phosphor(III)-Verbindungen wie z. B. Triarylphosphanen geeignet. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C, arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Nitrile wie Acetonitril oder Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol in Betracht. Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Arylhalogenide und Olefine sind vielfach im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Halogenierung entsprechender Stammverbindungen bzw. durch Eliminierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen oder Halogeniden.

Auf diese Weise sind beispielsweise Stilbenderivate herstellbar. Die Stilbene können weiterhin hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig. Man kann aber auch Tolane der Formel I herstellen, indem man anstelle des Olefins monosubstituiertes Acetylen einsetzt (Synthesis 627 (1980) oder Tetrahedron Lett 27, 1171 (1986)).

Weiterhin können zur Kopplung von Aromaten Arylhalogenide mit Arylzinnverbindungen umgesetzt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionen unter Zusatz eines Katalysators wie z. B. eines Palladium(0)komplexes in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, z. B. in siedendem Xylol, unter Schutzgas durchgeführt.

Kopplungen von Alkynyl-Verbindungen mit Arylhalogeniden können analog dem von A.O. King, E. Negishi, F.J. Viliani und A. Silveira in J. Org. Chem 43, 358 (1978) beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Tolane der Formel I, worin  $Z = -C \equiv C-$  bedeuten, können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 1984) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylene umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

Tolane der Formel I können auch hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxythan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C.

Zur Herstellung der lateral substituierten Fluor- oder Chlor-Verbindungen der Formel I können entsprechende Anilinderivate mit Natriumnitrit und entweder mit Tetrafluorborssäure (zur Einführung eines F-Atoms) oder mit Kupfer(I)-chlorid (zur Einführung eines Cl-Atoms) zu dem Diazoniumsalzen umgesetzt werden, die dann bei Temperaturen von 100°–140° thermisch zersetzt werden.

Die Verknüpfung eines aromatischen Kern mit einem nicht aromatischen Kern oder zweier nicht aromatischer Kerne erhält man vorzugsweise durch Kondensation einer lithium- oder magnesiumorganischen Verbindung mit einem Keton, falls zwischen den Kernen eine aliphatische Gruppe Z sein soll.

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogen austausch (z. B. nach Org. React 6, 339–366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise tert-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Die Verknüpfung zweier aromatischer Ringe oder aliphatischen Gruppe Z mit einem aromatischen Ring erfolgt vorzugsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung oder Acylierung dadurch, daß man die entsprechenden aromatischen Verbindungen unter Lewis-Säure-Katalyse umsetzt. Geeignete Lewis-Säuren sind z. B. SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder besonders AlCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub>.

Weiterhin läßt sich die Verknüpfung zweier aromatischer Ringe durch die Ullmann-Reaktion (z. B. Synthesis 1974, 9) zwischen Aryljodiden mit Kupferoxid, vorzugsweise aber zwischen einer Aryl-Kupfer-Verbindung und einem Aryljodid, oder durch die Gomberg-Bachmann-Reaktion zwischen einem Aryl-Diazoniumsalz und der entsprechenden aromatischen Verbindung (z. B. Org. React. 2, 224 (1944)) durchführen. Die Darstellung der Tolane der Formel I ( $Z = -C \equiv C-$ ) erfolgt z. B. durch Umsetzung der entsprechenden Arylhalogenide mit einem Acetylid in einem basischen Lösungsmittel unter Übergangsmetallkatalyse; bevorzugt können hier Palladium-Katalysatoren verwendet werden, insbesondere ein Gemisch aus Bis(Triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und Kupferjodid in Piperidin als Lösungsmittel.

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der

Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine  $-\text{CO}-$ Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa  $0^\circ$  und etwa  $200^\circ$  sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

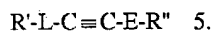
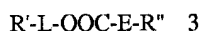
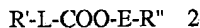
Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa  $80$  und  $120^\circ$ ) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa  $100$  und  $200^\circ$ ) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit  $\text{LiAlH}_4$  reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa  $0$  und  $100^\circ$ . Doppelbindungen können mit  $\text{NaBH}_4$  oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig

voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R' -F, -Cl, -NCS oder  $-(O)_i CH_3-(CH_2)_k F_1 Cl_1$ , wobei i 0 oder 1 und k 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub> oder -OCF<sub>3</sub> hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5%-90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt Klp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, Sm = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar.  $\Delta n$  bedeutet optische Anisotropie (589 nm 20°C) und  $\Delta \epsilon$  die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C). Die Viskosität (mm<sup>2</sup>/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

THF: Tetrahydrofuran

KOtBu: Kalium-tert.-butylat

RT: Raumtemperatur

MTB-Ether: Methyl-tert.-butylether

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus trans-4-Pentylcyclohexylcarbonsäure, 2,6-Difluor-4-hydroxyphenylschwefelpentafluorid und Methylenchlorid wird mit einem Gemisch aus Dicyclohexylcarbodiimid und Methylenchlorid versetzt und 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 2,6-Difluor-4-(trans-4-Pentylcyclohexylcarbonyloxy)phenylschwefelpentafluorid.

#### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 4-Brommagnesium-2,6-difluorphenylschwefelpentafluorid und THF wird tropfenweise mit einem Gemisch aus 4-Propylcyclohexanon in THF versetzt. Nach Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure, Abtrennen der festen Bestandteile, Abtrennen der wäßrigen Phase und Einengen wird der verbleibende Rückstand in Toluol gelöst, mit p-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(Propylcyclohex-1-enyl)-2,6-difluorphenylschwefelpentafluorid. Durch anschließende Hydrierung an Palladium auf Aktivkohle bei Raumtemperatur unter Normaldruck, Entfernung des Lösungsmittels und üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(Propylcyclohexyl)-2,6-difluorphenylschwefelpentafluorid.

## Beispiel 3

4-(4-trans-Pentylcyclohexyl)phenylschwefelpentafluorid (erhältlich nach DE 37 21 268) wird bei erhöhtem Wasserstoffdruck und unter erhöhter Temperatur an Palladium auf Aktivkohle bis zur Sättigung hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wird trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexylschwefelpentafluorid erhalten.

Analog werden aus den entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

## Beispiel 4-40

10

15

20

25

30

35

40

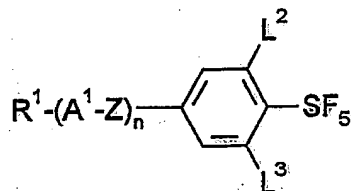
45

50



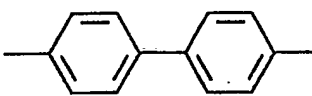
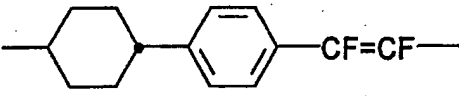
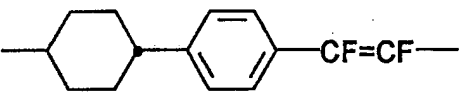
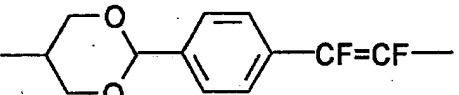

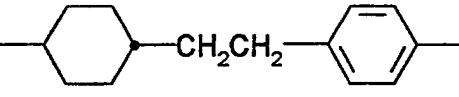
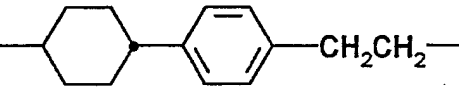
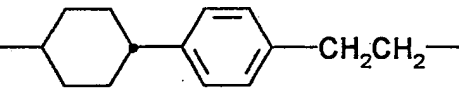
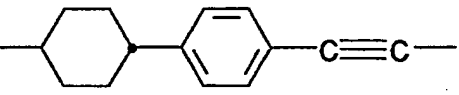
55

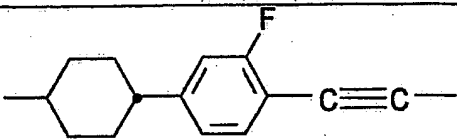
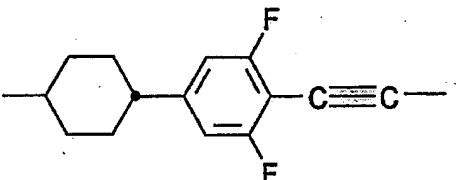

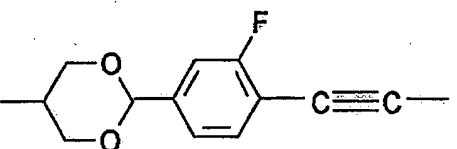
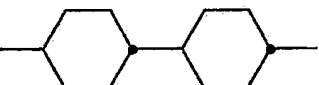
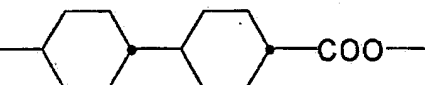
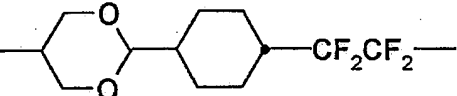

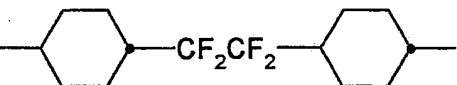
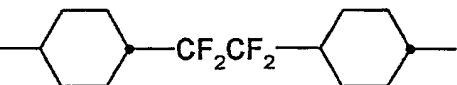
60

65

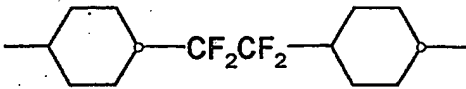
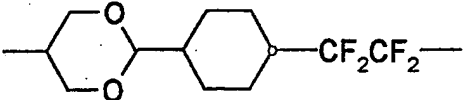
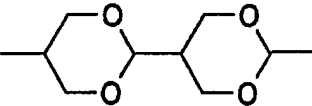
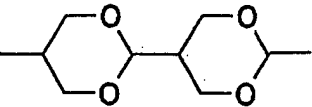
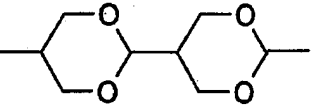
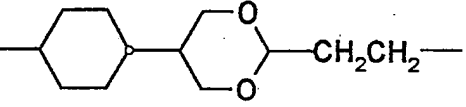
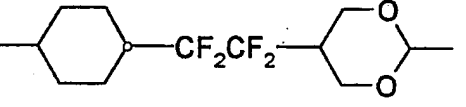
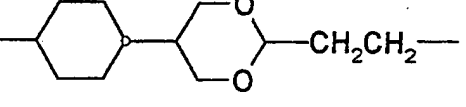
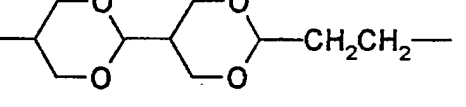


R¹	-(A¹-Z)ₙ-	L² L³
(4) n-Propyl		F F
(5) n-Pentyl		F F
(6) O-n-Propyl		F F
(7) CH₂=CH		F F
(8) CH₂=CHCH₂		F F
(9) CH₂=CHCH₂O		F F
(10) n-Propyl		F F

$R^1$	$-(A^1-Z)_n-$	$L^2$	$L^3$	
(11) O-n-Pentyl		F	F	5
(12) $CH_2=CHCH_2O$		F	F	10
(13) n-Pentyl		F	F	15
(14) n-Butyl		F	F	20
(15) $CH_2=CHCH_2O$		H	H	25
(16) $CH_2=CHCH_2$		F	H	30
(17) n-Propyl		F	F	35
(18) O-n-Pentyl		F	F	40
(19) $CH_2=CH$		F	F	45
(20) $CH_2=CHCH_2O$		F	F	50
(21) n-Propyl		F	F	55

	R <sup>1</sup>	-(A <sup>1</sup> -Z) <sub>n</sub> -	L <sup>2</sup> L <sup>3</sup>
5	(22) O-n-Pentyl		F F
10	(23) CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>		F F
15	(24) CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O		F F
20	(25) CH <sub>2</sub> =CH		F F
25	(26) n-Butyl		F F
30	(27) CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>		F F
35	(28) O-n-Propyl		F F
40	(29) n-Pentyl		H H
45	(30) O-n-Pentyl		F H
50	(31) CH <sub>2</sub> =CH		H H
55			
60			
65			



$R^1$	$-(A^1-Z)_n-$	$L^2 \ L^3$	
(32) n-Pentyl		F F	5
(33) $CH_2=CHCH_2O$		F H	10
(34) n-Pentyl		F F	15
(35) O-n-Propyl		F F	20
(36) $CH_2=CHCH_2$		F F	25
(37) O-n-Propyl		F F	30
(38) O-n-Pentyl		F F	35
(39) $CH_2=CHCH_2O$		F F	40
(40) $CH_2=CHCH_2$		F F	45

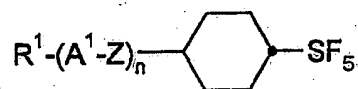
50

55

60

65

5

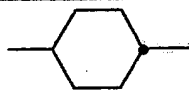


10

 $R^1$  $-(A^1-Z)_n-$ 

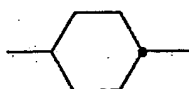
15

(41) n-Propyl

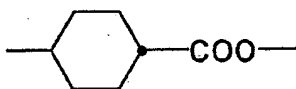


20

(42) O-n-Pentyl

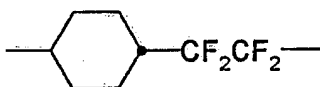


25

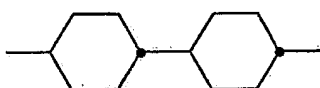
(43)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 

30

(44) n-Butyl

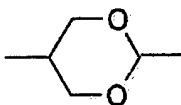


35

(45)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ 

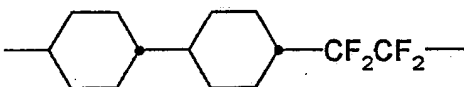
40

(46) n-Propyl



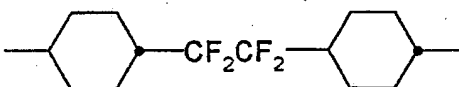
45

(47) n-Pentyl



50

(48) O-n-Pentyl



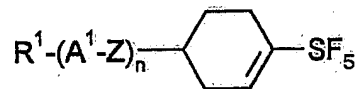
55

60

65

$R^1$	$-(A^1-Z)_n-$	
(49) $CH_2=CH$		5
(50) n-Pentyl		10
(51) $CH_2=CHCH_2O$		15
(52) O-n-Propyl		20
(53) $CH_2=CHCH_2$		25
(54) O-n-Pentyl		30
(55) $CH_2=CHCH_2O$		35
(56) $CH_2=CHCH_2$		40
		45
		50
		55
		60
		65

5



10

 $R^1$  $-(A^1-Z)_n-$ 

15

(57) n-Propyl

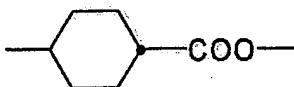


20

(58) O-n-Pentyl

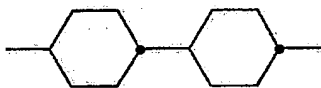


25

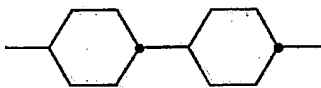
(59)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 

30

(60) n-Butyl

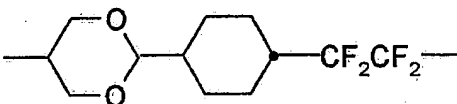


35

(61)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ 

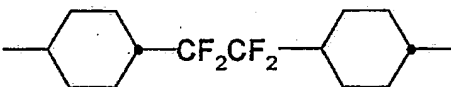
40

(62) O-n-Propyl



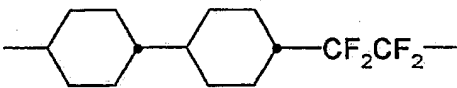
45

(63) n-Pentyl



50

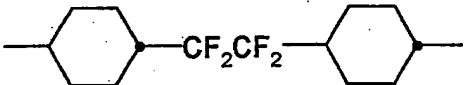
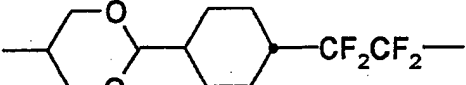
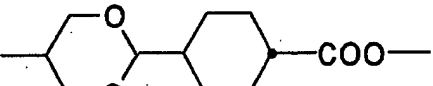
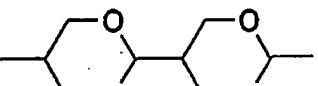
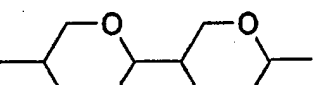
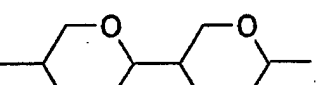
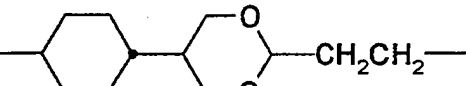
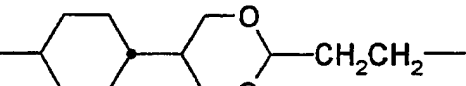
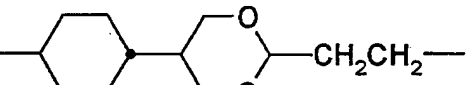
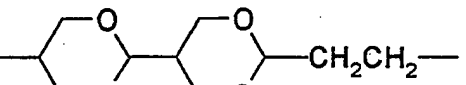
(64) O-n-Pentyl



55

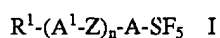
60

65

$R^1$	$-(A^1-Z)_n-$	
(65) $CH_2=CH$		5
(66) n-Pentyl		10
(67) $CH_2=CHCH_2O$		15
(68) n-Pentyl		20
(69) O-n-Propyl		25
(70) $CH_2=CHCH_2$		30
(71) O-n-Propyl		35
(72) O-n-Pentyl		40
(73) $CH_2=CHCH_2O$		45
(74) $CH_2=CHCH_2$		50

## Patentansprüche

## 1. Schwefelpentafluorid-Derivate der Formel



worin

$R^1$  H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder  $CF_3$  oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1–12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2–12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-,



5 -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O-ersetzt sein können,  
A<sup>1</sup>

a) trans-Cyclohexan-1,4-diylrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

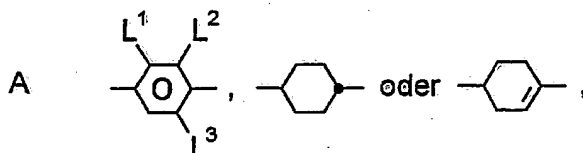
b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

10 c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

d) Cyclohexen-1,4-diyl

wobei die Reste a), b), und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

15

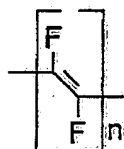


20

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> H oder F,

Z jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, eine Einfachbindung,

25



30

oder (CF<sub>2</sub>)<sub>v</sub>,

u 1, 2 oder 3

35

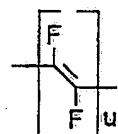
v 2, 3 oder 4 und

n 1, 2 oder 3

bedeutet,

mit der Maßgabe, daß Verbindungen der Formel I, worin mindestens zwei der drei Gruppen L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> H bedeuten und gleichzeitig keine der Gruppen Z die Bedeutung

40



45

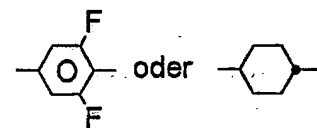
oder (CF<sub>2</sub>)<sub>v</sub> annimmt, ausgeschlossen sind.

2. Schwefelpentafluorid-Derivate nach Anspruch 1 der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet.

50

3. Schwefelpentafluorid-Derivate nach Anspruch 1 oder 2 der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet und A<sup>1</sup> die Bedeutung

55



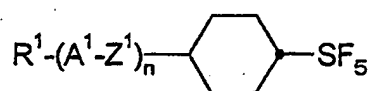
60

aufweist.

4. Schwefelpentafluorid-Derivate nach Anspruch 1 bis 3, der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste Z -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF=CF- oder eine Einfachbindung bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Id:

65

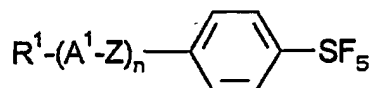


Id

worin  $R^1$ ,  $A^1$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen und  
 $Z^1$  -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, eine Einfachbindung, (CHFCHF)<sub>u</sub>- oder (CF<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-,  
 $u$  1, 2 oder 3  
 $v$  2, 3 oder 4

bedeutet,

durch Hydrierung der Verbindungen der Formel Ie:



Ie

worin  $R^1$ ,  $A^1$   $Z$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutung aufweisen.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 bis 4 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

7. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

8. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.

9. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.

- Leerseite -